

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXIX

1987

№ 6

УДК 541.64:539.199

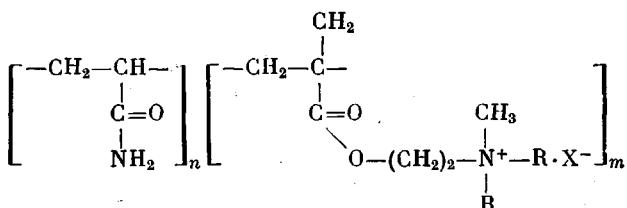
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ СИЛЫ И РН СРЕДЫ НА КОНФОРМАЦИЮ ПОЛИМЕРНЫХ ФЛОКУЛЯНТОВ

Касьяненко Н. А., Фрисман Э. В., Кленин С. И.,
Быкова Е. Н., Кочеткова И. С.

Проведены комплексные исследования молекулярных параметров поликатионных сополимерных флокулянтов на основе акриламида. С увеличением доли акриламида в составе сополимеров происходит уменьшение их равновесной жесткости. Изучено влияние состава сополимера на оптическую анизотропию его макромолекул. Показано, что при больших концентрациях противоионов в растворе электростатические взаимодействия в макромолекулах полностью подавлены. При постоянной ионной силе в кислой среде происходит возрастание объема макромолекул, а в щелочной — уменьшение, что обусловлено изменением плотности заряда на полиионе.

В настоящее время полимерные флокулянты находят все более широкое применение в процессах очистки воды [1—3]. Наряду с такими параметрами флокулянтов, как ММ, плотность заряда и гибкость, в процессе флокуляции важную роль играют условия окружающей среды. Настоящая работа посвящена изучению гидродинамических и оптических свойств флокулянтов с различным содержанием ионогенных групп при различных ионной силе и pH среды.

Изучали сополимеры сложного эфира метакриловой кислоты и акриламида с различным соотношением компонентов, а также их гомополимеры.



Состав исследуемых образцов приведен в таблице.

Состав и некоторые параметры исследуемых флокулянтов

Образец	Радикал в боковой цепи	Содержание акриламида n , %	Собственный противоион	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	$D_0 \cdot 10^{12}, \text{м}^2/\text{с}$	$S_0 \cdot 10^8, \text{с}$	$[\eta], \text{м}^3/\text{кг}$ 1 моль/л NaCl
					0,5 моль/л NaCl	—	
I	C_2H_5	0	Cl	18,7	1,9	20,0	1,4
II	C_2H_5	6	Cl	3,4	3,5	10,5	0,55
III	C_2H_5	30	Cl	3,6	2,9	10,0	0,9
IV	C_2H_5	69	Cl	2,5*	—	—	0,42
V	C_2H_5	80	Cl	2,5	3,8	9,7	0,35
VI	CH_3	75	I	3,7	3,1	10,2	0,5
VII	CH_3	0	I	1,3	6,5	4,8	0,16
VIII	—	100	—	2,1	3,5	6,9	—

* M_w определена методом светорассеяния.

Примечание. В образце VI D_0 и S_0 определены в 0,1 м. NaNO_3 , в образце VII — в 1 м. NaNO_3 , в образце VIII — в воде.

Исследовали разбавленные водно-солевые растворы флокулянтов различной концентрации с в диапазоне $c=0,001-0,06\%$. Полимеры растворяли в дистиллированной воде при комнатной температуре. Ввиду гигроскопичности образцов перед растворением они подвергались лиофильному высушиванию, что обеспечивало более точное определение их концентрации в растворе. Ионную силу растворов μ изменяли в пределах 0,001–3 моль/л добавляя растворы NaCl заданной концентрации. При изменении pH растворов с помощью HCl и NaOH в интервале pH 1,5–12,5 ионную силу поддерживали постоянной. Все измерения производили при температуре 21°.

Относительные вязкости η_r растворов с различной концентрацией полимера определяли при разных градиентах скорости потока g с последующей экстраполяцией к $g=0$. Измерения проводили в модифицированном магнитном ротационном вискозиметре [4], принципиальная схема которого дана в работе [5]. Характеристические вязкости находили графически из зависимости $\frac{(\eta_r-1)_{g \rightarrow 0}}{c}$ от c

$$[\eta] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left(\frac{\eta_r - 1}{c} \right)$$

Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от градиента скорости потока определяли на установке с полутеневым эллиптическим компенсатором [6] для разных концентраций растворов. Использовали титановый динамооптиметр с внутренним ротором. Результаты этих исследований позволяют определить характеристическую величину двойного лучепреломления

$$[n] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left(\frac{\Delta n}{gc\eta_0} \right),$$

где η_0 – вязкость растворителя.

Независимо от модельных представлений отношение характеристических величин $[n]/[\eta]$ пропорционально оптической анизотропии макромолекулы, которая в общем случае складывается из собственной анизотропии и анизотропии формы, возникающей в случае асимметричных частиц с показателем преломления, отличным от показателя преломления растворителя. При отсутствии эффекта формы отношения $[n]/[\eta]$ непосредственно связано с оптической анизотропией сегмента $(\alpha_1-\alpha_2)$ [7]. В дальнейшем было показано, что в указанных условиях $[n]/[\eta]$ можно заменить величиной $\frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{(\eta_r-1)\eta_0}$, определяемой при любой конечной концентрации раствора [8, 9]. Это приводит к соотношению

$$\frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{(\eta_r-1)\eta_0} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, n_s – показатель преломления растворителя. Оптическая анизотропия сегмента $(\alpha_1-\alpha_2)=S(a_{||}-a_{\perp})$, где S – число мономерных звеньев в статистическом сегменте, $(a_{||}-a_{\perp})$ – разность поляризуемостей мономерного остатка в направлениях цепи главных валентностей и перпендикулярно к ней. В системах, обладающих эффектом формы, величина $\frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{(\eta_r-1)\eta_0}$ резко уменьшается с ростом концентрации раствора, отражая концентрационную зависимость эффекта формы [10].

Коэффициенты поступательной диффузии флокулянтов в растворах, предварительно диализованных против заданного растворителя, определяли с помощью поляризационного диффузометра [11]. Концентрация растворов при измерениях не превышала 0,03%, что избавляло от необходимости изучения концентрационной зависимости коэффициента диффузии.

Коэффициенты седиментации исследуемых макромолекул измеряли с помощью ультрапентрифуги МОМ-3170 (ВНР). Для каждого образца изучали концентрационную зависимость коэффициента седиментации. Скорость вращения ротора $\omega=(4-5) \cdot 10^4$ об/мин.

Константы поступательной диффузии D_0 и седиментации S_0 флокулянтов представлены в таблице. Здесь же приведены значения ММ исследованных полимеров, найденные с помощью соотношения Сведберга

$$M_{SD} = \frac{S_0}{D_0} \frac{RT}{1-\bar{v}\rho},$$

в котором R – универсальная газовая постоянная, \bar{v} – парциальный удельный объем полимера, ρ – плотность растворителя.

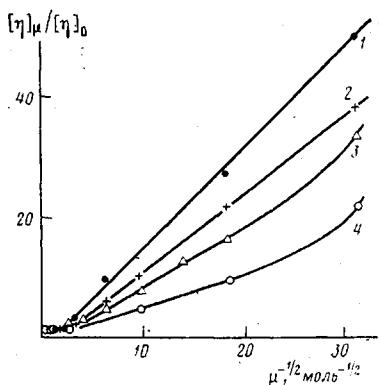


Рис. 1

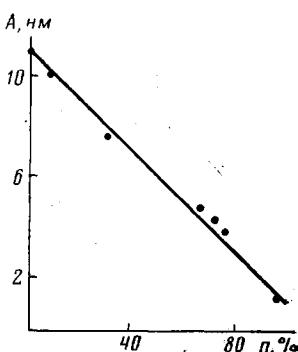


Рис. 2

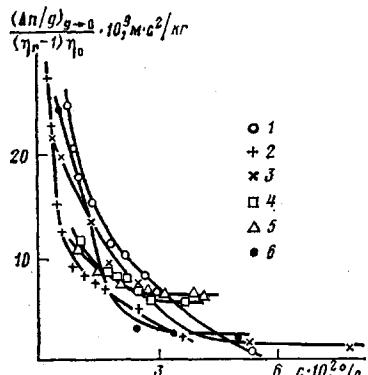


Рис. 3

Рис. 1. Зависимости $[\eta]_\mu / [\eta]_0$ от $\mu^{-\frac{1}{2}}$ для флокулянтов разного состава. $[\eta]_0$ — характеристическая вязкость, определенная для данного образца при $\mu=1$ моль/л. Содержание акриламида в сополимерах $n=75$ (1), 69 (2), 6 (3) и 0% (4).

Рис. 2. Зависимость длины статистического сегмента A от содержания акриламида в составе сополимера

Рис. 3. Концентрационные зависимости величины $(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0} / (\eta_r - 1) \eta_0$ ($\mu=0,001$ моль/л) для флокулянтов разного состава. $n=0$ (1), 6 (2), 30 (3), 80 (4), 69 (5) и 100% (6)

При изучении зависимости характеристической вязкости сopolимерных флокулянтов разного состава от ионной силы раствора μ установлено, что для всех сopolимеров наблюдается линейная зависимость $[\eta]$ от $\mu^{-\frac{1}{2}}$ в достаточно широкой области: $\mu=(0,5-0,003)$ моль/л. Этот результат аналогичен полученному в ряде экспериментальных работ для полимеров различной жесткости и согласуется с выводами теории [12-17]. Дальнейшее уменьшение μ нарушает линейный характер рассматриваемой зависимости для некоторых образцов, что наблюдалось ранее при исследовании макромолекул, обладающих большой равновесной жесткостью, и обусловлено проявлением близких электростатических взаимодействий [12].

Чтобы выявить влияние состава сopolимеров на характер зависимости $[\eta]$ от $\mu^{-\frac{1}{2}}$, необходимо исключить роль ММ в рассматриваемом явлении. С этой целью была построена зависимость от μ отношения величин $[\eta]_\mu$, измеренных при разных μ , к значению $[\eta]_0$, определенному для данного образца в растворе, содержащем 1 моль/л NaCl (таблица). На рис. 1 приведены такие зависимости для четырех образцов, различающихся по составу. Видно, что увеличение доли акриламида в сopolимере вызывает более резкое возрастание $[\eta]$ с уменьшением ионной силы. Известно, что для жестких макромолекул электростатические объемные эффекты играют меньшую роль, чем для гибких [12, 14]. Так как область линейной зависимости $[\eta]$ от $\mu^{-\frac{1}{2}}$ обусловлена электростатическими объемными эффектами, графики рис. 1 указывают на то, что с уменьшением доли акриламида в составе сopolимеров происходит увеличение жесткости макромолекул. В пользу этого предположения свидетельствует также наблюдаемая нелинейность в зависимости $[\eta]$ от $\mu^{-\frac{1}{2}}$ при малых μ для флокулянтов с малым содержанием акриламида.

Для одного из образцов подробно исследовали поведение $[\eta]$ в области больших ионных сил $\mu \geq 1$ моль/л. Показано, что в данных условиях изменение концентрации одновалентных противоионов не влияет на величину

$[\eta]$. Отсюда следует, что при $\mu \geq 1$ моль/л электростатические взаимодействия полностью подавлены. Последнее подтверждается и концентрационными измерениями η_r , в этой области μ при разных способах разбавления растворов. При использовании растворителя с любой концентрацией $\mu \geq 1$ моль/л, неизоионность раствора не влияет на зависимость $(\eta_r - 1)/c$ от c и тем самым на величину $[\eta]$. При разбавлении же раствора большой ионной силы растворителем с $\mu = 0,001$ моль/л неизоионность приводит к аномальной зависимости $(\eta_r - 1)/c$ от c .

Таким образом, в области больших μ электростатические объемные эффекты не влияют на размеры макромолекул. Полагая, что в этих условиях роль объемных эффектов, обусловленных качеством растворителя, также невелика, оценили длину статистического сегмента A исследованных флокулянтов с помощью уравнения Флори

$$[\eta] = \Phi_0 \frac{(LA)^{1/2}}{M} \quad (2)$$

Здесь $\Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, L — гидродинамическая длина макромолекулы, которую можно выразить через длину мономерного остатка в направлении цепи главных валентностей l и степень полимеризации M/M_0 , где M_0 — молекулярная масса мономерного остатка. В случае сополимеров $M_0 = nM_n^0 + mM_m^0$, где n и m — доли мономеров с молекулярными массами M_n^0 и M_m^0 соответственно. Следовательно,

$$A = \left(\frac{[\eta]M}{\Phi_0} \right)^{1/p} \cdot \frac{\bar{M}_0}{lM}$$

Значения A , вычисленные таким образом, приведены на рис. 2. Эти данные согласуются с высказанными нами ранее предположением о возрастании жесткости макромолекул с уменьшением количества акриламида в их составе. В случае полиакриламида вода является хорошим растворителем, поэтому величина A для него вычислена из данных по двойному лучепреломлению его растворов [18]. При вычислениях пренебрегли зависимостью Φ от жесткости полимерных цепей. Учет такой зависимости привел бы к еще большим значениям A для флокулянтов с малым содержанием акриламида. Заметим, что жесткость изучаемых макромолекул не столь велика, чтобы существенно повлиять на Φ .

Величину A можно также вычислить по константе диффузии из соотношения $(\bar{h}_0^2)^{1/2} = (LA)^{1/2} = \frac{kT}{D_0 p \eta_0}$, где $p = 5,11$ — численный коэффициент,

практически не зависящий от объемных эффектов. Найденные таким путем величины A хотя и близки к полученным по уравнению (2), но несколько превосходят их. Это вызвано тем, что величины D_0 измерялись в растворах меньшей ионной силы ($\mu = 0,5$ моль/л), в которых электростатические взаимодействия еще играют заметную роль.

Обратимся к рассмотрению экспериментальных данных, полученных при исследовании двойного лучепреломления растворов флокулянтов. На рис. 3 представлены концентрационные зависимости величины $(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}/(\eta_r - 1)\eta_0$ для флокулянтов в 0,001 моль/л NaCl. Видно, что для всех исследуемых образцов наблюдается существенная зависимость $(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}/(\eta_r - 1)\eta_0$ от c , что свидетельствует о значительной роли эффекта формы для этих систем. Однако с увеличением c вклад эффекта формы в наблюдаемое двойное лучепреломление снижается и для некоторых флокулянтов имеется область концентраций, в которой величина $(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}/(\eta_r - 1)\eta_0$ сохраняет постоянное значение, что свидетельствует о подавлении эффекта формы. Для этих образцов можно с помощью уравнения (1) определить оптическую анизотропию сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2)$. Если учесть, что $S = A/l$ и воспользоваться значениями A , найденными по уравнению (2), можно оценить также среднюю оптическую анизотропию мономерного звена $(a_{||} - a_{\perp})$. Для тех образцов, для которых не получено насыщения кривых на рис. 3, такой способ вычисления оптической анизотропии непри-

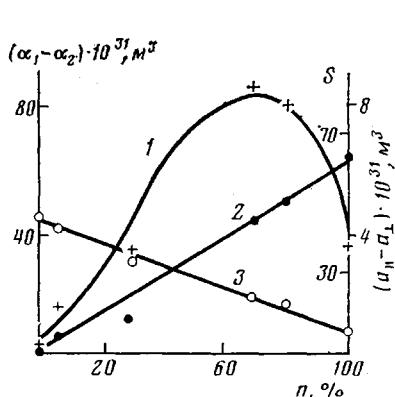


Рис. 4

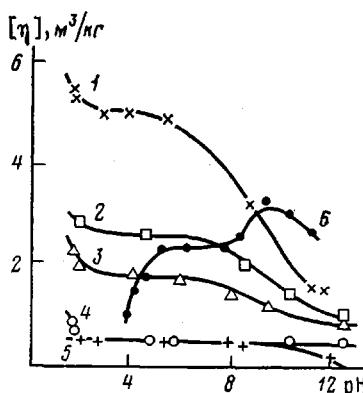


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость оптической анизотропии сегмента $(\alpha_1 - \alpha_2)$ (1), средней оптической анизотропии мономерного звена $(\bar{a}_{\parallel} - \bar{a}_{\perp})$ (2) и числа мономерных остатков в статистическом сегменте S (3) от содержания акриламида в составе сополимера

Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости от pH среды для флокулянтов разного состава ($\mu=0,023$ моль/л), содержащих 75 (1), 6 (2), 69 (3), 100 (4) и 0% акриламида в сополимере (5). 6 – зависимость $[\eta]$ от pH для ДНК с $M=2,6 \cdot 10^6$, $\varepsilon_{260}(P) \leq 6800$ во всем указанном диапазоне pH

меним. Если же воспользоваться значением $(\bar{a}_{\parallel} - \bar{a}_{\perp})_m$, вычисленным ранее для акриламида по схеме тензорной аддитивности поляризуемостей связей, то в сочетании с экспериментальными данными для любой кривой рис. 3, обладающей насыщением, можно определить $(\bar{a}_{\parallel} - \bar{a}_{\perp})_m$ для второго компонента [18].

Таким образом, можно вычислить среднюю оптическую анизотропию мономерного остатка для флокулянтов любого состава

$$(\bar{a}_{\parallel} - \bar{a}_{\perp}) = n(\bar{a}_{\parallel} - \bar{a}_{\perp})_n + m(\bar{a}_{\parallel} - \bar{a}_{\perp})_m,$$

что позволяет оценить и $(\alpha_1 - \alpha_2)$. На рис. 4 приведены полученные значения $(\alpha_1 - \alpha_2)$, $(\bar{a}_{\parallel} - \bar{a}_{\perp})$ и S в зависимости от содержания акриламида в сополимере. Согласно теории оптической анизотропии, развитой для сополимеров [19], зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2)$ от состава сополимеров имеет линейный характер только при равной жесткости макромолекул компонентов. Если же их равновесная жесткость отличается, эта зависимость выражается выпуклой или вогнутой кривой. При этом выпуклая кривая соответствует тому случаю, когда более жесткий компонент обладает меньшей оптической анизотропией, чем более гибкий. Такое поведение $(\alpha_1 - \alpha_2)$ наблюдается для исследованных нами сополимеров (рис. 4).

Следовательно, совокупность приведенных результатов свидетельствует о том, что молекула полиакриламида обладает меньшей жесткостью и большей анизотропией мономерного звена в сравнении со вторым компонентом сополимера.

Нами было изучено также гидродинамическое поведение флокулянтов в растворах различных pH. На рис. 5 представлены зависимости характеристических вязкостей сополимеров от pH среды при $\mu=0,023$ моль/л. Поскольку концентрация противоионов в растворе существенно влияет на параметры полиионов, то при изменении pH ее необходимо поддерживать постоянной. Из рис. 5 видно, что в качественном отношении зависимость $[\eta]$ от pH имеет сходный характер для всех исследуемых флокулянтов. Так, в щелочной области для всех образцов, кроме полиакриламида, наблюдается значительное уменьшение характеристической вязкости. Это указывает на определяющую роль в гидродинамическом поведении флокулянтов при щелочных pH сложного эфира метакриловой кислоты в составе сополимеров. В кислой среде, напротив, наблюдается некоторое возрастание $[\eta]$ для всех образцов, содержащих акриламид. По-видимому, в этой области pH происходит протонирование акриламида, что приводит

к возрастанию плотности заряда на макромолекуле. Последнее может вызвать изменение как дальних, так и ближних электростатических взаимодействий.

Исследование двойного лучепреломления образца IV (69% акриламида) показало, что для него величина ($\alpha_1 - \alpha_2$) при уменьшении pH возрастает. Эксперимент не позволяет судить, вызвано ли это изменение возрастанием равновесной жесткости макромолекулы или величины ($a_{\parallel} - a_{\perp}$). но можно с уверенностью сказать, что наблюдаемый эффект является результатом изменения электростатических взаимодействий.

Полученные результаты приводят к выводу о том, что главную роль в определении гидродинамического поведения флокулянтов в растворах различных pH играют электростатические взаимодействия. В связи с этим интересно сопоставить реакцию на изменение pH поликатионных флокулянтов с реакцией полианионов, содержащих протон-акцепторные группы [20]. В качестве примера рассмотрим молекулу ДНК. Известно, что ДНК представляет собой полианион с отрицательно заряженными фосфатными группами, ионизованными практически во всем диапазоне pH (рK 1,5). На рис. 5 представлены результаты исследования [η] от pH для ДНК (кривая б). Видно, что в этом случае наблюдается обратный ход зависимости [η] от pH. Известно, что понижение pH вызывает протонирование азотистых оснований ДНК, что приводит к уменьшению плотности заряда на молекуле, а соответственно и к падению характеристической вязкости. В щелочной области, напротив, происходит увеличение плотности заряда вследствие депротонирования азотистых оснований, что обусловливает возрастание [η]. Падение [η] при дальнейшем увеличении pH связано с изменениями во вторичной структуре молекулы ДНК. Таким образом, результаты, полученные для полианионной макромолекулы [20], подтверждают сделанные выводы о поведении поликатионных флокулянтов в растворах различных pH.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вейцер Ю. И., Минц Д. М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. 2-е изд., перераб. и доп. М., 1984. С. 201.
2. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами. М., 1977. С. 355.
3. Николаев А. Ф., Охрименко Г. И. Водорастворимые полимеры. Л., 1979. С. 145.
4. Fristman E. V., Shchagina L. V., Vorob'ev V. I. // Biorheol. 1965. V. 2. № 4. P. 189.
5. Zimm B., Krothers D. // Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 1962. V. 48. № 6. P. 905.
6. Фрисман Э. В., Цветков В. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1952. Т. 23. № 6(12). С. 609.
7. Kuhn W., Kuhn H. // Helv. Chim. Acta. 1943. V. 26. № 5. P. 1394.
8. Peterlin A. // J. Polymer Sci. 1954. V. 12. № 67. P. 45.
9. Фрисман Э. В., Субилева М. А., Красноперова А. В. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 4. С. 597.
10. Fristman E. V., Tsvetkov V. N. // J. Polymer Sci. 1958. V. 30. № 121. P. 297.
11. Цветков В. Н. Журн. эксперим. и теорет. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 701.
12. Фрисман Э. В. // Докл. IV Междунар. биофизического конгресса. Кн. 1. Пущино, 1973. С. 301.
13. Reinert K. E., Geller K. // Studia Biophys. 1968. V. 10. № 1. P. 65.
14. Веселков А. Н., Морошкин В. А., Полякова И. Д., Шпунгин И. Л., Фрисман Э. В. // Молек. биология. 1976. Т. 10. № 5. С. 1050.
15. Слоницкий С. В., Фрисман Э. В., Валеев А. К., Ельяшевич А. М. // Молек. биология. 1980. Т. 14. № 3. С. 484.
16. Aleksandrowicz Z. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 11. P. 4377.
17. Noda J., Tsuge T., Nagasawa M. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 4. P. 710.
18. Касьянова Н. А., Семенова О. Ю., Кленин С. И., Быкова Е. Н., Медведев Г. П., Аветисян П. К., Фрисман Э. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1073.
19. Бирштейн Т. М., Будтов В. П., Фрисман Э. В., Яновская Н. К. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 3. С. 455.
20. Касьянова Н. А., Бартошевич С. Ф., Фрисман Э. В. // V Всесоюз. конф. по спектроскопии биополимеров. Харьков, 1984. С. 108.

Научно-исследовательский институт физики
при Ленинградском государственном
университете им. А. А. Жданова

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию:
10.X.1985.

**INFLUENCE OF IONIC STRENGTH AND pH OF THE MEDIUM
ON POLYMER FLOCCULANTS CONFORMATION**

Kas'yanenko N. A., Frisman E. V., Klenin S. I.,
Bykova Ye. N., Kochetkova I. S.

S u m m a r y

The molecular parameters of polycationic copolymer flocculants on the basis of acrylamide have been studied. An increase of the acrylamide fraction in copolymer is accompanied by decreasing of the equilibrium rigidity. The copolymer composition affects the optical anisotropy of its macromolecules. For high concentrations of counter ions in solution the electrostatic interactions in macromolecules are completely depressed. For the constant ionic strength the macromolecule volume is increased in the acidic medium and decreased in the alkaline one as a result of the charge change on a polyion.